

⑬ 日本国特許庁
公開特許公報

①特開昭 50-91728

④公開日 昭50.(1975) 7.22

②特願昭 48-143164

③出願日 昭48.(1973) 12.19

審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号

7354 51
7354 51
7354 51

⑤日本分類

57 C2
57 C22
57 C21

⑥Int.CI?

H01M 10/24
H01M 10/22
H01M 4/36

特許願 (21)

昭和 48 年 12 月 19 日

特許庁長官殿

1 発明の名称
アルカリ電池

発明者

住所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内
氏名 藤田 肇 (代表者)

3 特許出願人

住所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏名 (582) 松下電器産業株式会社
代表者 松下 正

4 代理人

〒571
住所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏名 (5971) 井理士 中見 敏
(注1: 58)

(連絡先 電話0683-453-3111 特許部分課)

5 添付書類の目録

- (1) 明細書
- (2) 図面
- (3) 委任状
- (4) 願書副本



- 1 通
- 1 通
- 1 通
- 1 通

明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ電池

2. 特許請求の範囲

負極物質もしくはアルカリ電解液または両者
ベンゾル基を有する第4級アミンを含有させた
ことを特徴とするアルカリ電池。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、負極物質に鉄、カドミウム、亜鉛
を用い、電解液にアルカリ電解液を用いるアルカリ
電池に関するもので、充放電特性の向上を目的と
するものである。

従来からアルカリ電池の負極物質として、鉄、
カドミウム、亜鉛などが用いられてきたが、近年
公害性、再エネルギー問題、かつ、保管安定な
ことなどから再び亜鉛が注目されている。鉄は
水素過電圧が高く、カドミウム、亜鉛は特に、充
電の際、角満する前位状態の防止が困難なため
に充放電が容易でなく寿命が短い欠点がある。特に
放電の際電解液中に析出したカドミウムや亜鉛が

充放電によって電極基体上に電着されるとアンダ
ライツ状に析出しやすく、対極に向かって成長し、
正負電極に介在するセパレータを通して正極と接
触して短絡したり、あるいは電解液によって負極が
損傷されて、電池性能が著しく低下する原因とな
っていた。

この欠点を解消する目的で負極物質あるいは
アルカリ電解液中に鉄、錫化合物を添加して、充
電の際の亜鉛アンダーライツの成長を抑止することが
試みられた。しかしながらこれはいずれも金属
被膜を形成し、金属負極表面を侵食するため亜鉛放
電の際放電利用率が低下することから、添加量は
極度に制限されるといふ欠点があった。

本発明は負極物質もしくはアルカリ電解液ま
たは両者にベンゾル基を有する第4級アミンを添
加することにより、放電反応を抑止することなく
充電の際の前位状態の防止すると同時に水素過
電圧を増進させ、電池の充放電特性の向上を図る
ものである。

以下、本発明を特に前位状態の防止が顕著で

ある塩類を負極活性物質とするニッケル-亜鉛アルカリ電池に適用した例を説明する。

第1図はニッケル-亜鉛アルカリ電池の一部、欠陥部である。図において1は陽極ニッケルからなる正極板、2は酸化亜鉛粉末100重量部と長さ2-3mmのポリアミド繊維線0.05重量部との混合体、3.5のポリビニルアルコール水溶液40重量部を注入して、練合したペーストを塗布した板ネットに塗布乾燥した後、初版で包被した負極板であり、正極板1と負極板2は可溶性の物質ポリ塩化ビニル管で外周を熱融した正極および負極リード3、4が各々取り付けられている。正、負両極のリード3、4は正極および負極端子5、6に各々一端が接続されている。7はセパレータで、亜鉛負極2枚を各々セパレータで二重巻きし、次いでセパレータで二重巻きし、これをウチ側に折り上げて負極板2を完全に包被している。このセパレータで包被された負極板の両側に正極板1を挿入し、交互に正、負両極板が対向するように極板が構成されている。図1

示すものは正極板5枚、負極板4枚からなっている。8、9はポリスチレン系の合成樹脂からなる電槽と蓋で、蓋9には排気弁を内蔵した取出口10が取り付けられている。

第2図は次の図に示す構成からなる公称3AHの高率放電用電池の充放電特性を示したものである。ここで充放電特性とは、1サイクルごととKO.4Aで放電容量の150%を定電流充電したのち、毎回完全放電を行うものである。なお、電解液は30%のKOH水溶液である。

電池記号	組 加 用	満充電電圧	電解液
A	ドデシルジ(ヒドロキシエチル)メタル	0.05wt%	0
B	アジメチンクロライド	0.5 wt%	0
C	同 上	0	0.1 wt%
D	同 上	0	3.0 wt%
E	ドデシルジ(メタル)ベンゾール	0.05wt%	0
F	クロライド	0.5 wt%	0
G	同 上	0	0.1 wt%
H	同 上	0	3.0 wt%
I	ドデシルジ(メタル)ベンゾール	0.05wt%	0
J	アジメチンクロライド	0.5 wt%	0

K	ドデシルジ(メタル)ベンゾール	0	0.1 wt%
L	アジメチンクロライド	0	3.0 wt%
M	同 上	0.05wt%	3.0 wt%
N	同 上	0	3.0 wt%
O	無 組 加	0	0

図1に示した有機構成は全て第4級アミン類である。電池A~Dは全て低い放電容量を示し、電池E~Hは無組加の電池Oとほとんど同じにないけれども大きな効果はない。Kに対して、電池L~Nのみが著しく長寿命であり組加量に比例して寿命は長くなり許容組加量も大きい。組加物が全て第4級アミン類であるにもかかわらず電池寿命が著しく異なる原因は、電解液に結合するアルカリ基や官能基に寿命する等異状電圧により説明できる。亜鉛負極の充放電反応における各々の組加物の吸着脱着を定量的に分析した結果、ドデシルジ(ヒドロキシエチル)メタルアンモニウムクロライドは充電時よりもむしろ放電時に亜鉛に吸着して、亜鉛の放電反応を抑制するため放電利用率は低

下し、脱離しないために寿命は短くなる。これKに比べてドデシルジ(メタル)ベンゾールクロライドとドデシルジ(メタル)ベンゾールアンモニウムクロライドは充電時、亜鉛に吸着し、放電時にKは脱離する傾向がみられるが、後者は前者に比べて水素過電圧が高く、充電時水素サイトKに吸着し、同時にカソードの成長を著しく抑制する効果をもつ。また、放電の際Kは脱離する傾向にあることから、亜鉛サイトKは吸着しないと考えられる。充放電サイクル初期に無組加の場合に比べ、低い放電容量を示すのは、平滑電析効果により亜鉛の反応面積が一定であるためである。許容組加量は、電解液量1ccあたり0.0003gから0.2gであり、これ以上組加するとニッケル正極に対して影響がみられる。しかしながら空電圧を用いる場合は、2倍の許容量がある。また、負極活性物質中に組加する場合は、1gあたり0.0003gより0.2gである。

以上のことから第4級アミン類の中でもベンゾール系を有するドデシルジ(メタル)ベンゾールアン

モニウムクロライドは亜鉛炭素の長寿命化に著しく有効であることは明白である。またベンジル基のエチレン類の数が0〜3の場合、同様に有効であり、ベンジル基の数が1〜3の場合有効である。炭素原子に結合する官能基が4個ともベンジル基に置換されると若干低電圧は立体障害等により弱くなるため効果は弱くなる。従って、ベンジル基を有する第4級アミンは亜鉛、カドミウム、鉄などに置き、水素過電圧を高くし、樹枝状副産物を著しく抑制し、電池の長寿命化に有効である。これらの第4級アミンの水酸化物、臭化物、塩化物、硫酸塩は特に有効である。電解液としては、 KOH 、 LiOH 、 NaOH あるいはこれらの混合組成の比率いかに問わず有効である。

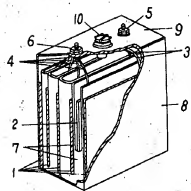
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の電池例に於けるニッケル-亜鉛アルカリ電池の一部欠視斜視図。第2図は同電池の充放電特性を示す図である。

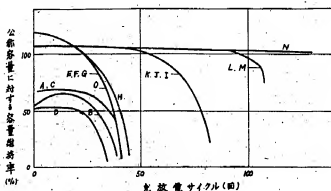
1.....正極、2.....負極、7.....セパレータ。

代理人の氏名 弁護士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図



6 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内

氏 名 大 塚 敏 男

職 所 同 所 山 崎 孝 男

氏 名 同 所 山 崎 孝 男

職 所 同 所 ド ン

氏 名 同 所 ド ン

(2) 代 理 人

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

松下電器産業株式会社内

氏 名 (6162) 弁護士 栗 野 徹